

532832

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際

20 APR 2005

10/532832

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004年5月13日 (13.05.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/039339 A1

(51) 国際特許分類⁷: A61K 7/00, 7/02, 7/047, 7/06, 7/50 (74) 代理人: 大谷 保, 外(OHTANI,Tamotsu et al.); 〒105-0001 東京都 港区 虎ノ門三丁目 25 番 2 号 ブリヂストン虎ノ門ビル 6 階 大谷特許事務所 Tokyo (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/013938 (81) 指定国(国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(22) 国際出願日: 2003年10月30日 (30.10.2003) (84) 指定国(広域): ARIPO 特許 (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2002-317556
2002年10月31日 (31.10.2002) JP
特願 2002-340359
2002年11月25日 (25.11.2002) JP

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 出光テクノファイン株式会社 (IDEMITSU TECHNOFINE CO., LTD) [JP/JP]; 〒130-0015 東京都 墨田区 横網一丁目 6 番 1 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 宮山 哲夫 (MIYAYAMA,Tetsuo) [JP/JP]; 〒299-0205 千葉県 袖ヶ浦市 上泉 1660 番地 Chiba (JP).

添付公開書類:
— 國際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイドスノート」を参照。

A1

(54) Title: COSMETICS EXCELLENT IN TEXTURE AND OIL-DISPERSIBILITY

WO 2004/039339

(54) 発明の名称: 風合い・油分散性に優れた化粧料

(57) Abstract: A cosmetic excellent in texture which contains a crosslinked poly- γ -glutamic acid compound and/or a crosslinked poly- γ -glutamic acid salt having a particle size of from 0.1 to 100 μ m and an average particle size of from 1 to 50 μ m. This cosmetic shows no stickiness in using, is highly compatible with the skin and hair, exerts a moistening effect and has a favorable moist feeling and improved texture such as smoothness and oil-free feeling. A cosmetic excellent in oil-dispersibility which comprises an oily component selected from among vegetable oils, higher alcohols, esters thereof, higher fatty acid esters and liquid paraffin together with a crosslinked poly- γ -glutamic acid compound and/or a crosslinked poly- γ -glutamic acid salt as an oil-dispersibility improving agent. This cosmetic shows no stickiness in using, is highly compatible with the skin and hair and yet shows well dispersion of the oily component even though the content of a surfactant is lessened.

[統葉有]



(57) 要約:

粒径が 0.1 ~ 1 0 0 μm の範囲にあり、かつ平均粒径が 1 ~ 5 0 μm のポリ- γ -グルタミン酸架橋体および／またはポリ- γ -グルタミン酸塩類の架橋体を含有する、風合いに優れた化粧料は、使用時のべたつきがないと共に、肌や毛髪へのなじみが良く、保湿効果があり、しっとり感が良好であると共に、なめらか感、さらさら感等の風合いが向上した化粧料である。また、植物油、高級アルコールまたはそのエステル、高級脂肪酸エステルおよび流動パラフィンから選ばれる油性剤、ならびに油分散性向上剤としてポリ- γ -グルタミン酸架橋体および／またはポリ- γ -グルタミン酸塩類の架橋体を含有してなる、油分散性に優れた化粧料は、使用時のべたつきがないと共に、肌や毛髪へのなじみが良く、かつ界面活性剤を使用することなく、あるいは界面活性剤の使用量を減少させても油性剤が良好に分散した化粧料である。

明細書

風合い・油分散性に優れた化粧料

技術分野

本発明は、皮膚化粧料、頭髪化粧料、メーキャップ化粧料等の化粧品および入浴剤等のトイレタリーフィールドで用いられる化粧料に関し、詳しくは保湿性を保持しつつなめらか感、さらさら感等の風合いが向上した化粧料に関する。

また、本発明は、皮膚化粧料、頭髪化粧料、メーキャップ化粧料等の化粧品および入浴剤等のトイレタリーフィールドで用いられる化粧料に関し、詳しくは界面活性剤を使用することなく、あるいは界面活性剤の使用量を減少させても油性剤が良好に分散した化粧料に関する。

背景技術

化粧水、乳液、クリームおよびパック等の皮膚化粧料、シャンプー、リンス、ヘアクリーム、ヘアーセット等の頭髪化粧料、ファンデーション、口紅およびアイシャドー等のメーキャップ化粧料および入浴剤等には保湿効果が必要である。化粧水、化粧クリーム、ヘアクリーム、ヘアーリンスおよび入浴剤等には肌、毛髪に保湿剤を配合することが広く行われている。また、皮膚用ローション、クリーム、頭髪用シャンプー、リンス等の皮膚および毛髪用化粧料には、水分を保持したまま、かさつき感やばさつき感を抑え、しっとり感を与えるため、各種の保湿剤が用いられている。

吸湿能力の高い物質には有機物や無機物を合わせるとかなりの種

類があるが、安全性や製品の形態安定性への影響が低いものであること等の必要性から実際に用いられる保湿剤の種類は限られている。さらに保湿剤の備えるべき性質としては、水分を吸収する能力と同時に、水分の蒸発を防ぐ能力が求められる。一般に用いられる保湿剤はこれらの諸特性を所要のものとするために多くの場合複合して用いられる。しかしながら乳酸ナトリウム等の吸湿性の大きな物質は電解質であるために乳化阻止作用等の製品配合上好ましくない性質があり、使用量、用途が制限される。一方、グリセリン、ソルビトール、プロピレングリコール等のポリオールは保湿性が比較的良好であるが、製品にべたつきが生じ易く、化粧品等に用いた場合には使用感に難点がある。

化粧料にポリアスパラギン酸やアミノ酸エステル類を配合する方法（例えば、特開昭61-33107号公報、特開平10-251402号公報参照）は、保湿効果を有するが、しっとり感が十分とは云えず、べとつき感を有するものであった。また、化粧料としては、なめらか感、さらさら感等の風合いが向上した化粧料が求められていた。

一方、化粧水、乳液、クリームおよびパック等の皮膚化粧料、シャンプー、リンス、ヘアクリーム、ヘアーセット等の頭髪化粧料、ファンデーション、口紅およびアイシャドー等のメーキャップ化粧料および入浴剤等には、油性のものと非油性のものとがあり、油性のものには、油性剤が乳化あるいは分散されている（例えば、特開2000-38314号公報参照）。

化粧料に油性剤を分散させる場合、油性剤の分散効果の向上のために、従来は非イオン系界面活性剤等の合成物を有効成分とする分散剤が使用されていた。しかしながら、非イオン系界面活性剤を含

む化粧料は、皮膚に対して刺激性があるという問題があった。また、環境負荷を低減する観点から、油性剤として天然系油脂が用いられるようになってきたが、なめらか感、さらさら感等の風合いを良好にしようとすると、天然系油脂を高濃度で用いなければならず、このためべたつき感が生じるなどの問題が発生した。

本発明の目的は、以上の如き状況から、使用時のべたつきがないと共に、肌や毛髪へのなじみが良く、保湿効果があり、しっとり感が良好であると共に、なめらか感、さらさら感等の風合いが向上した化粧料を提供することにある。

また、本発明の目的は、以上の如き状況から、使用時のべたつきがないと共に、肌や毛髪へのなじみが良く、かつ界面活性剤を使用することなく、あるいは界面活性剤の使用量を減少させても油性剤が良好に分散した化粧料を提供することにある。

発明の開示

本発明者らは、上記の目的を達成するために銳意研究を重ねた結果、粒径が $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$ の範囲にあり、かつ平均粒径が $1 \sim 50 \mu\text{m}$ のポリ- γ -グルタミン酸架橋体および/またはポリ- γ -グルタミン酸塩類の架橋体を保湿剤として添加することにより、使用時のべたつきがなく、保湿効果が良好で、かつなめらか感、さらさら感等の風合いが向上した化粧料が得られることを見出した。すなわち、通常、化粧料において、保湿剤の粒径が大きいとしっとり感（保湿性）は良好であるが、ざらつき感があり、保湿剤の粒径が小さいとざらつき感がなく、さらさら感は良好であるが、保湿性に劣る。本発明においては、平均粒径を上記範囲とすることにより、ポリ- γ -グルタミン酸架橋体および/またはポリ- γ -グルタミ

ン酸塩類の架橋体の特性である、酸領域における安定性と保湿性を保持しつつ、なめらか感、さらさら感等の風合いを向上させることができることを見出し、本発明に到達した。

また、本発明者らは、ポリ- γ -グルタミン酸架橋体および／またはポリ- γ -グルタミン酸塩類の架橋体を油分散性向上剤として添加することにより、使用時のべたつきがなく、油性剤の分散効果が良好な化粧料が得られ、特に毛髪用化粧料においてはフレーキングがない（毛髪に延ばしたときに白くならない）ことを見出し、本発明に到達した。

すなわち、本発明は、以下の化粧料を提供するものである。

[1] 粒径が 0.1 ~ 100 μm の範囲にあり、かつ平均粒径が 1 ~ 50 μm のポリ- γ -グルタミン酸架橋体および／またはポリ- γ -グルタミン酸塩類の架橋体を含有することを特徴とする化粧料。

[2] ポリ- γ -グルタミン酸架橋体および／またはポリ- γ -グルタミン酸塩類の架橋体の含有量が 0.001 ~ 20 質量% である

[1] の化粧料。

[3] ポリ- γ -グルタミン酸架橋体またはポリ- γ -グルタミン酸塩類の架橋体が、ポリ- γ -グルタミン酸含有量が 2 ~ 30 質量% の、ポリ- γ -グルタミン酸またはポリ- γ -グルタミン酸塩類の水溶液、メチルアルコール溶液およびエチルアルコール溶液から選ばれた少なくとも 1 種の溶液を放射線架橋することにより製造されたものである [1] または [2] の化粧料。

[4] 放射線が、 γ 線または電子線である [3] の化粧料。

[5] 化粧料が、毛髪用、皮膚用または爪用のものである [1] ~ [4] のいずれかの化粧料。

[6] 植物油、高級アルコールまたはそのエステル、高級脂肪酸エ

ステルおよび流動パラフィンから選ばれる油性剤、ならびに油分散性向上剤としてポリ- γ -グルタミン酸架橋体および/またはポリ- γ -グルタミン酸塩類の架橋体を含有してなることを特徴とする化粧料。

[7] ポリ- γ -グルタミン酸架橋体またはポリ- γ -グルタミン酸塩類の架橋体が、その粒径が0.1~100 μm の範囲にあり、平均粒径が1~50 μm のものである[6]の化粧料。

[8] 油性剤の含有量が0.01~80質量%、ポリ- γ -グルタミン酸架橋体および/またはポリ- γ -グルタミン酸塩類の架橋体の含有量が0.1~30質量%である[6]または[7]の化粧料。

[9] ポリ- γ -グルタミン酸架橋体またはポリ- γ -グルタミン酸塩類の架橋体が、ポリ- γ -グルタミン酸含有量が1~30質量%の、ポリ- γ -グルタミン酸またはポリ- γ -グルタミン酸塩類の水溶液、メチルアルコール溶液およびエチルアルコール溶液から選ばれた少なくとも1種の溶液を放射線架橋することにより製造されたものである[6]~[8]のいずれかの化粧料。

[10] 放射線が、 γ 線または電子線放射線が電子線である[9]の化粧料。

[11] 化粧料が、毛髪用、皮膚用または爪用のものである[6]~[10]のいずれかの化粧料。

発明を実施するための最良の形態

本発明の風合いに優れた化粧料で保湿剤の原料に用いられるポリ- γ -グルタミン酸については、特に制限はなく、種々の製造方法によるものが用いられる。例えば、微生物による培養法、すなわち枯草菌による培養法、遺伝子組換微生物による培養法、納豆より調

整する方法や、化学合成法等がある。微生物による培養法によりポリーグルタミン酸を製造する場合には、ポリーグルタミン酸を菌体外に生成する菌株であればいずれも使用可能であるが、特にバチラス属菌種が望ましい。具体的な例としては、バチラス・ズブチルス、バチラス・アントラシス、バチラス・ナットウなどが用いられる。特に、バチラス・ズブチリスのような微生物により産生される数百万以上の分子量を有するものが好ましい（特開平1-174397号公報）。

微生物の培養法においては、菌株や培地等はポリーグルタミン酸が生産されるものならどのようなものでもよい。例えば、培地としては、炭素源、窒素源、無機物その他の栄養物を適当に含有する培地ならば、合成培地、天然培地いずれでも用いることができる。添加アミノ酸としては、L-グルタミン酸、アスパラギン酸、アラニン、ロイシン、フェニルアラニン、ヒスチジンなどまたはこれらの塩を用いることができ、好ましくはL-グルタミン酸であり、2～12%、好ましくは3～10%である。

炭素源としては、グルコース、シュクロース、クエン酸またはキシロースなどを用いることができるが、好ましくはクエン酸またはグルコースである。窒素源としては、ペプトンまたは酵母エキスなどの有機栄養源、硫酸アンモニウム等の無機栄養源などを用いることができる。

培養は、振とう培養または攪拌培養などの好気的条件下で行い、培養温度は25～45℃、好ましくは30～40℃である。培養時のpHは5～9、好ましくは6～8であり、培養時のpH調整は水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどにより行う。

培養時間は通常48～72時間でポリーグルタミン酸は、菌

体外に蓄積される。培養終了後の培養液中のポリ- γ -グルタミン酸は、従来から行われている方法により回収することができる。すなわち、遠心分離、濾過助剤または微細孔を有するフィルター濾過により菌体を除去し、限外濾過することによりポリ- γ -グルタミン酸を回収することができる。また、3～4倍量のエタノールなどを添加してポリ- γ -グルタミン酸を沈殿させる。沈殿物を水に溶解させ不溶物を除去し、透析または限外濾過などにより低分子量物を除き、エタノールなどにより再沈殿を繰り返してポリ- γ -グルタミン酸を回収することができる。

ポリ- γ -グルタミン酸塩類は、ポリ- γ -グルタミン酸を用いた公知の反応により得ることができる。ポリ- γ -グルタミン酸塩類としては、ナトリウム、カリウム、リチウム等のアルカリ金属塩、アンモニウム塩、エタノールアミン塩、ジエタノールアミン塩、トリエタノールアミン塩、塩基性アミン塩等が挙げられる。

本発明の風合いに優れた化粧料で保湿剤に用いられるポリ- γ -グルタミン酸架橋体は、上記の如き微生物による培養法や化学合成法等により得られたポリ- γ -グルタミン酸を溶媒中にポリ- γ -グルタミン酸が2～30質量%、好ましくは2～20質量%、より好ましくは5～15質量%となるように溶解し、該溶液を放射線照射したのち、生成した架橋体を分離精製することにより得られる。溶媒としては水、アルコールの他、アセトン、酢酸メチル、酢酸エチル等が用いられるが、水、メチルアルコールおよびエチルアルコールが好ましく、特に水が好ましい。ポリ- γ -グルタミン酸塩類の架橋体も同様にして得ることができる。

ポリ- γ -グルタミン酸またはポリ- γ -グルタミン酸塩類を溶解した溶液は、放射線透過性容器、例えばガラス製バイアル瓶等に

入れられる。放射線については、特に制限なく、例えば、 α 線、 β 線、 γ 線、電子線、中性子線、X線等があるが、好ましくは γ 線または電子線である。照射する電子線の照射線量は得ようとする吸水率等の条件により多少異なるが、通常、照射線量が20kGy以上が好ましい。照射時間は1秒未満では架橋体を十分に形成することができない場合があるので、少なくとも1秒以上照射することが好ましい。

このような電子線照射による方法により所望のゲル化率のポリ- γ -グルタミン酸架橋体またはポリ- γ -グルタミン酸塩類の架橋体を得ることができる。本発明で保湿剤に用いられるポリ- γ -グルタミン酸架橋体またはポリ- γ -グルタミン酸塩類の架橋体のゲル化率は20～100%、好ましくは40～100%、さらに好ましくは60～100%である。ゲル化率が20%より低いと保湿性が充分でなく、また生産性も低下する。

なお、本発明で用いるゲル化率とは、ポリ- γ -グルタミン酸架橋体からなる保湿剤の乾燥質量を、電子線照射に用いたポリ- γ -グルタミン酸の量で割った数値、すなわち、仕込みポリ- γ -グルタミン酸量に対するポリ- γ -グルタミン酸架橋体からなる保湿剤の乾燥質量の百分率を意味する。ポリ- γ -グルタミン酸塩類の架橋体の場合も同様である。

この後、凍結乾燥等によって水を除去することにより固体であるポリ- γ -グルタミン酸架橋体またはポリ- γ -グルタミン酸塩類の架橋体を得ることができる。このポリ- γ -グルタミン酸架橋体またはポリ- γ -グルタミン酸塩類の架橋体は、無色透明であり、吸水性に優れ、生分解性も有している。

ポリ- γ -グルタミン酸架橋体またはポリ- γ -グルタミン酸塩

類の架橋体の粒径の調整は、水分を除去した後、例えばジェットミル、ロールプレス、ポールミル等を用いて微粉碎処理することにより、行うことができる。この微粉碎処理は、乾燥空気を循環させた環境で行うと、粒子の凝集を防止することができる。必要に応じて、超音波ふるい等により粒径を調整してもよい。

本発明の風合いに優れた化粧料において、ポリーアーグルタミン酸架橋体またはポリーアーグルタミン酸塩類の架橋体は、粒径が0.1～100μmの範囲にあり、平均粒径が1～50μmであることを要する。平均粒径は、好ましくは5～30μmである。粒径が0.1μm未満であると、化粧料が保湿性に劣るものとなり、また、粒径が100μmを超えると、さらさら感が損なわれてしまう。

本発明の風合いに優れた化粧料で保湿剤に用いられるポリーアーグルタミン酸架橋体またはポリーアーグルタミン酸塩類の架橋体は、化粧水、乳液、コールドクリーム、ハンドクリーム、口紅、アイシャドウ、ヘアースプレイ、ヘアートニック、整髪料、シャンプー、リンス、パーマ液、汗取り剤、入浴剤等に広く用いられる。

本発明の風合いに優れた化粧料において、ポリーアーグルタミン酸架橋体および/またはポリーアーグルタミン酸塩類の架橋体の含有量は、通常0.001～20質量%、好ましくは0.001～10質量%、より好ましくは0.01～5質量%、特に好ましくは0.1～2.5質量%である。添加量が0.001質量%より少ないと保湿効果が十分でなく、20質量%より多いとべとつき感が発生しやすいので好ましくない。

本発明の風合いに優れた化粧料で保湿剤に用いられるポリーアーグルタミン酸架橋体および/またはポリーアーグルタミン酸塩類の架橋体は、他の保湿剤、例えば、プロピレングリコール、ソルビド

ール、アミン酸、乳酸ナトリウム等を併用しても効果を損なわれることはない。

一方、本発明の油分散性に優れた化粧料で用いられる油性剤は、植物油、高級アルコールまたはそのエステル、高級脂肪酸エステルおよび流動パラフィンから選ばれるものである。植物油としては、オリーブオイル、ホホバオイル、スイートアーモンドオイル、グレープシードオイル、ローズヒップオイル、アボガドオイル、セサミオイル、小麦胚芽オイル、月見草オイル、つばきオイル、さざんかオイルなどが挙げられる。

高級アルコールとしては、オクチルドデカノール、ヘキシルドデカノール、オレイルアルコールなどが挙げられる。高級アルコールのエステルとしては、オレイン酸オレイル、ステアリン酸オクチル、アジピン酸ブチル、オクタン酸イソセチル、イソステアリン酸イソセチル、イソノナン酸イソノニル、イソステアリン酸イソプロピル、イソステアリン酸イソステアリル、イソノナン酸イソトリデシル、エルカ酸オレイル、(カプリル・カプリン酸)ヤシ油アルキル、ジカプリン酸ネオペンチルグリコール、ジオクチルエーテル、テトラ2-エチルヘキサン酸ペンタエリスリット、テトライソステアリン酸ペンタエリスリット、ヘキシルドデカノール/ラウリン酸ヘキシルデシル、シア脂、ジオクチルシクロヘキサン、スクワラン、2-エチルヘキサセン酸セチル、イソノナン酸セトステアリル、トリオクタン酸トリメチロールプロパン、トリステアリン酸トリメチロールプロパン、ステアリン酸イソセチル、ミリスチン酸オクチルドデシルなどが挙げられる。

高級脂肪酸エステルとしては、ポリオキシエチレンヤシ油脂肪酸グリセリン、トリイソパルミチン酸グリセリル、トリ(カプリル・

カプリン酸) グリセリン等のグリセリンのモノ・ジ・トリエステル、乳酸イソステアリル、ラウリン酸ヘキシル、オレイン酸デシル、ミリスチン酸イソプロピル、パルミチン酸イソプロピルなどが挙げられる。

これらの油性剤は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

本発明の油分散性に優れた化粧料で油分散性向上剤の原料に用いられるポリ- γ -グルタミン酸については、特に制限はなく、種々の製造方法によるものが用いられる。例えば、微生物による培養法、すなわち枯草菌による培養法、遺伝子組換微生物による培養法、納豆より調整する方法や、化学合成法等がある。微生物による培養法によりポリ- γ -グルタミン酸を製造する方法については、上述したとおりである。

本発明の油分散性に優れた化粧料で油分散性向上剤として用いられるポリ- γ -グルタミン酸架橋体は、上記の如き微生物による培養法や化学合成法等により得られたポリ- γ -グルタミン酸を溶媒中にポリ- γ -グルタミン酸が1～30質量%、好ましくは2～20質量%、より好ましくは5～15質量%となるように溶解し、該溶液を上述した手順と同様の手順により放射線照射したのち、生成した架橋体を分離精製することにより得られる。

本発明の油分散性に優れた化粧料で油分散性向上剤として用いられるポリ- γ -グルタミン酸架橋体またはポリ- γ -グルタミン酸塩類の架橋体のゲル化率は20～100%、好ましくは40～100%、さらに好ましくは60～100%である。ゲル化率が20%より低いと保湿性が充分でなく、また生産性も低下する。なお、ゲル化率の定義は上述したとおりである。

ポリ- γ -グルタミン酸架橋体またはポリ- γ -グルタミン酸塩類の架橋体の粒径の調整は、風合いに優れた化粧料において説明した手順と同様の手順により行うことができる。

本発明の油分解性に優れた化粧料において、ポリ- γ -グルタミン酸架橋体またはポリ- γ -グルタミン酸塩類の架橋体は、保湿性となめらか感、さらさら感等の風合いのバランスの観点から、粒径が0.1～100 μm の範囲にあり、平均粒径が1～50 μm であることが好ましい。平均粒径は、より好ましくは5～30 μm である。粒径が0.1 μm 未満であると、化粧料が保湿性に劣るものとなるおそれがあり、また、粒径が100 μm を超えると、さらさら感が損なわれてしまうおそれがある。

本発明の油分解性に優れた化粧料で油分散性向上剤として用いられるポリ- γ -グルタミン酸架橋体またはポリ- γ -グルタミン酸塩類の架橋体は、化粧水、乳液、コールドクリーム、ハンドクリーム、口紅、アイシャドウ、ヘアースプレー、ヘアートニック、アフタートリートメント剤、整髪料、シャンプー、リンス、パーマ液、汗取り剤、入浴剤等に広く用いられ、さらに、口紅、アイシャドウ、ほほ紅等のメイクアップ化粧料除去剤にも用いられる。

ここで、メイクアップ化粧料除去剤の組成物としては、上記ポリ- γ -グルタミン酸架橋体および/またはポリ- γ -グルタミン酸塩類の架橋体のほか、通常の化粧料等に用いられる成分、例えば界面活性剤、油剤、溶剤、ゲル化剤、薬効剤、水膨潤性粘土鉱物、高分子類、顔料、防腐剤、粘度調整剤、酸化防止剤、香料、水等を、本発明の効果を損わない範囲で適宜配合することができる。

界面活性剤としては、各種のものを用いることができる。具体的には、陰イオン性界面活性剤として、サルフェート、スルホネート

系としては、アルキル硫酸塩、ポリオキシエチレンアルキル硫酸塩、スルホコハク酸系、タウレート系、イセチオネート系、 α -オレフィンスルホン酸系等の界面活性剤が挙げられ、カルボキシレート系としては、脂肪酸石鹼、エーテルカルボン酸系界面活性剤、アシル化アミノ酸系界面活性剤等が挙げられ、ホスフェート系としては、アルキルリン酸エステル系界面活性剤等が挙げられる。

両性界面活性剤としては、カルボベタイン系、ホスホベタイン系、スルホベタイン系、イミダゾリニウムベタイン系等の両性界面活性剤が挙げられる。

非イオン性界面活性剤としては、ポリオキシアルキレン付加型、ポリオキシプロピレン・ポリオキシエチレン付加型、アミンオキサイド系、モノエタノールアミド系、ジエタノールアミド系、その他ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油およびその脂肪酸エステル、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル、ショ糖脂肪酸エステル、アルキルサッカライド系、N-ポリヒドロキシアルキル脂肪酸アミド系糖の多価アルコール型等が挙げられる。

これらのうち、非イオン性界面活性剤が、乳化分散性などの点で好ましい。

本発明の油分解性に優れた化粧料において、上記油性剤ならびに上記のポリ- γ -グルタミン酸架橋体および/またはポリ- γ -グルタミン酸塩類の架橋体の含有量は、化粧料の種類により適宜選定することができるが、通常、上記油性剤0.01～8.0質量%および上記架橋体0.1～3.0質量%であり、好ましくは、上記油性剤0.05～3.0質量%および上記架橋体0.1～1.0質量%、より好ましくは、上記油性剤0.1～1.0質量%および上記架橋体

0.1～5質量%である。架橋体の添加量が0.1質量%より少ないと油分散性効果が十分でなく、30質量%より多いとべとつき感が発生しやすくなる。

本発明の油分解性に優れた化粧料で油分散性向上剤として用いられるポリ- γ -グルタミン酸架橋体および/またはポリ- γ -グルタミン酸塩類の架橋体は、例えば、プロピレングリコール、ソルビドール、アミン酸、乳酸ナトリウム等の保湿剤を併用しても効果を損なわれることはない。また、通常の化粧料に配合される、メチルパラベン、1,3-ブチレングリコール等の防腐剤などの添加剤を、本発明の効果を損なわない範囲で配合してもよい。

次に、本発明を実施例および比較例により更に具体的に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

製造例 1

明治 γ -PGA（明治製菓（株）製ポリ- γ -グルタミン酸）の10質量%の水溶液をガラス製トレイに入れ、コッククロフトウオルトン型電子線照射装置にて、照射距離10cm、2.5kGy/1secにて照射量30kGYになるように合計12秒間照射し、得られた処理物を1週間4℃の水に浸漬し、未架橋のポリ- γ -グルタミン酸を除去した。水を吸収して膨潤したポリ- γ -グルタミン酸ゲルを80メッシュの金網で濾過後、凍結乾燥し、ゲル化率91%で、平均粒径が200μmのポリ- γ -グルタミン酸架橋体を得た。このポリ- γ -グルタミン酸架橋体をボールミルおよびジエットミルを用いて微粉碎処理することにより、平均粒径が10μmのポリ- γ -グルタミン酸架橋体粒子を得、さらに微粉碎処理して平均粒径が0.1μmのポリ- γ -グルタミン酸架橋体粒子を得た。

なお、ゲル化率は、仕込みポリ- γ -グルタミン酸の質量に対する得られたポリ- γ -グルタミン酸ゲルの乾燥質量の比率である。また、上記平均粒径は、フラウンホーファーの回折原理を応用した、セイシン企業（株）製のレーザー式粒度分布測定器（L M S - 3）により測定した。

実施例 1～2、参考例 1～2 および比較例 1～3

製造例 1 で得られたポリ- γ -グルタミン酸架橋体と、水、エチルアルコールおよび香料を第 1 表に示す所定の質量割合で配合し、肌用化粧剤を製造した。なお、ポリ- γ -グルタミン酸架橋体として、実施例 1, 2 では平均粒径が 10 μm のもの、参考例 1, 2 および比較例 1 では平均粒径が 200 μm のもの（微粉碎処理を行わないもの）、比較例 3 では平均粒径が 0.1 μm のものを用いた。

上記肌用化粧剤を肌に塗布乾燥後、下記評価基準で、しっとり感、さっぱり感およびさらさら感を評価した。結果を第 1 表に示す。

しっとり感：あり；○、なし；×

さっぱり感：べたつきなし；○、べたつきあり；×

さらさら感：あり；○、なし；×

比較例 4

ポリ- γ -グルタミン酸架橋体の代わりに、ポリ- γ -グルタミン酸未架橋物である明治 γ -P G A を使用し、実施例 1 と同様に実施した。結果を第 1 表に示す。

第1表-1

	実施例1	実施例2	参考例1	参考例2
(配合量:質量%)				
水	89.4	89.0	89.4	89.0
エチルアルコール	10.0	10.0	10.0	10.0
香料	0.5	0.5	0.5	0.5
ポリ- γ -グルタミン酸	平均粒径200 μ m		0.1	0.5
架橋体	平均粒径10 μ m	0.1	0.5	
	平均粒径0.1 μ m			
ポリ- γ -グルタミン酸未架橋物				
評価結果				
しっとり感	○	○	○	○
さっぱり感	○	○	○	○
さらさら感	○	○	×	×

第1表-2

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
(配合量:質量%)				
水	64.5	89.5	89.0	89.4
エチルアルコール	10.0	10.0	10.0	10.0
香料	0.5	0.5	0.5	0.5
ポリ- γ -グルタミン酸	平均粒径200 μ m	25.0		
架橋体	平均粒径10 μ m			
	平均粒径0.1 μ m		0.5	
ポリ- γ -グルタミン酸未架橋物				0.1
評価結果				
しっとり感	○	×	×	×
さっぱり感	×	○	○	○
さらさら感	×	×	×	×

実施例3～7

製造例1で得られたポリ- γ -グルタミン酸架橋体と、油性剤、水および防腐剤を第2表に示す所定の質量割合で配合し、毛髪用化粧剤（アフタートリートメント剤）を製造した。なお、ポリ- γ -グルタミン酸架橋体として、実施例3～5では平均粒径が10 μ mのもの、実施例6, 7では平均粒径が1 mmのもの（微粉碎処理を行わないもの）を用いた。

上記毛髪用化粧剤を毛髪に塗布乾燥後、下記評価基準で、油分散性、さらさら感、フレーキング（毛髪に延ばしたときに白くなる）

および皮膚刺激性について評価した。結果を第2表に示す。なお、油分散性は、目視にて評価した。

油分散性：良好；○、やや良好；△、なし；×

さらさら感：あり；○、ややあり；△、なし；×

フレーキング：なし；○、あり；×

皮膚刺激性：なし；○、あり；×

比較例 5

ポリ- γ -グルタミン酸架橋体の代わりに、ポリ- γ -グルタミン酸未架橋物である明治 γ -PGAを使用し、実施例3と同様に実施した。結果を第2表に示す。

比較例 6

ポリ- γ -グルタミン酸架橋体の代わりに、ノニオン性界面活性剤であるポリオキシエチレン(40)硬化ヒマシ油を使用し、実施例3と同様に実施した。結果を第2表に示す。

比較例 7

ポリ- γ -グルタミン酸架橋体の代わりに、ポリビニルピロリドンを使用し、実施例3と同様に実施した。結果を第2表に示す。

比較例 8

実施例3において、ポリ- γ -グルタミン酸架橋体を使用しない以外は実施例3と同様に実施した。結果を第2表に示す。

第2表-1

(配合量:質量%)	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7
水	91.0	91.0	91.0	91.0	91.0
セチオール ISL	5.0			5.0	
セチオール PEEH4		5.0			5.0
セチオール S			5.0		
メチルパラベン	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
1, 3-ブチレンジリコール	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
ポリ-γ-グルタミン酸	平均粒径10 μm	2.0	2.0	2.0	
架橋体	平均粒径1mm			2.0	2.0
ポリ-γ-グルタミン酸未架橋物					
NIKKOL HCO-40					
PVP K-90					
評価結果					
油分散性	○	○	○	△	△
さらさら感	○	○	○	△	△
フレーリング	○	○	○	○	○
皮膚刺激性	○	○	○	○	○

第2表-2

(配合量:質量%)	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8
水	91.0	91.0	92.0	93.0
セチオール ISL	5.0	5.0	5.0	5.0
セチオール PEEH4				
セチオール S				
メチルパラベン	0.2	0.2	0.2	0.2
1, 3-ブチレンジリコール	1.8	1.8	1.8	1.8
ポリ-γ-グルタミン酸	平均粒径10 μm			
架橋体	平均粒径1mm			
ポリ-γ-グルタミン酸未架橋物	2.0			
NIKKOL HCO-40		2.0		
PVP K-90			1.0	
評価結果				
油分散性	×	×	○	×
さらさら感	×	×	×	×
フレーリング	○	○	×	○
皮膚刺激性	○	×	×	○

(注)

セチオール I S L : 乳酸イソステアリル (コグニスジャパン株式会社製)

セチオール PEEH4：テトラ2-エチルヘキサン酸ペンタエリスリット（コグニスジャパン株式会社製）

セチオール S：ジオクチルシクロヘキサン（コグニスジャパン株式会社製）

NIKKOL HCO-40：ポリオキシエチレン（40）硬化ヒマシ油（日光ケミカルズ株式会社製）

PVP K-90：ポリビニルピロリドン（BASF社製）

実施例 8

水96.0質量%、ポリ- γ -グルタミン酸架橋体（平均粒径30 μ m）2.0質量%、メチルパラベン0.2質量%および1,3-ブタンジオール1.8質量%を均一に溶解分散し、化粧料除去剤組成物を得た。なお、上記ポリ- γ -グルタミン酸架橋体（平均粒径30 μ m）は、製造例1の製造工程で得られた平均粒径200 μ mのポリ- γ -グルタミン酸架橋体を、製造例1と同様の方法により平均粒径30 μ mに微粉碎したものである。

得られた化粧料除去剤組成物を用い、下記の組成で、通常の方法により調製した口紅に対する下記の評価を行なった。結果を第3表に示す。

<口紅の組成>

トリ（カプリル／カプリン酸）グリセリル	15.0 質量%
ヒマシ油	32.6 質量%
テトラオクタン酸ペンタエルスリチル	5.0 質量%
マイクロクリスタリンワックス	5.0 質量%
ジカプリン酸ネオペンチルグリコール	5.0 質量%
キャンデリラロウ	11.0 質量%

セレシン	5.0 質量%
ステアリン酸スクロース	3.0 質量%
グリセリン脂肪酸エステル	2.0 質量%
スクワラン	2.0 質量%
トコフェロール	2.0 質量%
B H T	1.0 質量%
ブチルパラベン	0.1 質量%
プロピルパラベン	0.1 質量%
クエン酸	1.0 質量%
硫酸バリウム	1.0 質量%
酸化チタン	2.0 質量%
マイカ	1.0 質量%
赤色 202 号	2.0 質量%
赤色 204 号	1.0 質量%
赤色 218 号	0.5 質量%
青色 204 号	1.5 質量%
黄色 205 号	1.2 質量%

<評価方法>

(1) 洗浄性

女性パネラー 5 人が上記口紅を唇に塗布し、経時 2 時間後に上記化粧料除去剤組成物をコットンに適量含ませて拭い、化粧料除去の効果を下記評価基準により目視で評価した。

非常に良く落ちた；◎

良く落ちた；○

だいたい落ちた；△

ほとんど落ちなかつた；×

(2) 皮膚に対する刺激性

女性パネラー 5 人が上記化粧料除去剤組成物を含ませたコットンで、唇および唇周辺を拭っているときに、皮膚に対する刺激性の有無を下記基準により評価した。

5 人全員が刺激感がない；◎

刺激感はほとんどないが、違和感がある；△

1 人以上刺激感がある；×

(3) 使用感

上記洗浄性を評価した際に、化粧料除去剤組成物を使用した後の感触（べたつき）を下記の基準で評価した。

さらさら感があり、感触が良好である；◎

べたつかない；○

ややべたつきがある；△

べたつく；×

実施例 9

実施例 8 で得られた化粧料除去剤組成物 9 9 質量部および流動パラフィン 1 質量部を混合した化粧料除去剤組成物について、実施例 8 と同様の評価を行なった。結果を第 3 表に示す。

実施例 10

実施例 8 で得られた化粧料除去剤組成物 9 5 質量部および流動パラフィン 5 質量部を混合した化粧料除去剤組成物について、実施例 8 と同様の評価を行なった。結果を第 3 表に示す。

比較例 9

実施例 8 の化粧料除去剤組成物の代わりに流動パラフィンを用いて、実施例 8 と同様の評価を行なった。結果を第 3 表に示す。

比較例 10

下記の組成の化粧料除去剤組成物を通常の方法で調製し、実施例8の化粧料除去剤組成物の代わりにこの化粧料除去剤組成物を用いて、実施例8と同様の評価を行なった。結果を第3表に示す。

＜化粧料除去剤組成物の組成＞

流動パラフィン	52.0 質量%
パルミチン酸イソプロピル	2.0 質量%
テトラオレイン酸ソルベス-30	5.0 質量%
セスキオレイン酸ソルビタン	2.0 質量%
オリーブ油	2.0 質量%
トコフェロール	2.0 質量%
大豆油	4.0 質量%
香料	0.5 質量%
水	30.5 質量%

第3表

評価項目	実施例8	実施例9	実施例10	比較例9	比較例10
洗浄性	○	○	○	△	○
皮膚に対する刺激感	○	○	○	△	△
使用感	○	○	○	×	△

産業上の利用可能性

本発明においては、粒径が0.1～100μmの範囲にあり、かつ平均粒径が1～50μmのポリ-γ-グルタミン酸架橋体および/またはポリ-γ-グルタミン酸塩類の架橋体を保湿剤に用いることによって、しっとり感があって、べたつきがなく、かつさらさら感を有する、風合いに優れた化粧料を容易に得ることができる。

本発明の風合いに優れた化粧料で保湿剤に用いられるポリ-γ-グルタミン酸架橋体またはポリ-γ-グルタミン酸塩類の架橋体は、

化粧料への少量添加により優れた保湿効果を有し、肌や毛髪へのなじみが良く、生分解性であることから、化粧水、乳液、コールドクリーム、ハンドクリーム、口紅、アイシャドウ、ヘアースプレー、ヘアートニック、整髪料、シャンプー、リンス、パーマ液、汗取り剤、入浴剤等に広く用いられる。

また、本発明においては、ポリーアーグルタミン酸架橋体および／またはポリーアーグルタミン酸塩類の架橋体を油分散性向上剤として用いることによって、油分散性に優れ、べたつきや皮膚刺激性がなく、かつさらさら感を有する、油分解性に優れた化粧料を容易に得ることができる。

本発明の油分解性に優れた化粧料で油分散性向上剤として用いられるポリーアーグルタミン酸架橋体またはポリーアーグルタミン酸塩類の架橋体は、化粧料への少量添加により優れた油分散性効果を有し、肌や毛髪へのなじみが良く、生分解性であり、洗浄力に優れ、使用後の感触が良好であり、しかも目に対する刺激が少ないことから、化粧水、乳液、コールドクリーム、ハンドクリーム、口紅、アイシャドウ、ヘアースプレー、ヘアートニック、アフタートリートメント剤、整髪料、シャンプー、リンス、パーマ液、汗取り剤、入浴剤等に広く用いられ、さらに、口紅、アイシャドウ、ほほ紅等のメイクアップ化粧料除去剤にも用いられる。

請求の範囲

1. 粒径が 0.1 ~ 100 μm の範囲にあり、平均粒径が 1 ~ 50 μm のポリ- γ -グルタミン酸架橋体および／またはポリ- γ -グルタミン酸塩類の架橋体を含有することを特徴とする化粧料。
2. ポリ- γ -グルタミン酸架橋体および／またはポリ- γ -グルタミン酸塩類の架橋体の含有量が 0.001 ~ 20 質量% である請求の範囲第 1 項に記載の化粧料。
3. ポリ- γ -グルタミン酸架橋体またはポリ- γ -グルタミン酸塩類の架橋体が、ポリ- γ -グルタミン酸含有量が 2 ~ 30 質量% の、ポリ- γ -グルタミン酸またはポリ- γ -グルタミン酸塩類の水溶液、メチルアルコール溶液およびエチルアルコール溶液から選ばれた少なくとも 1 種の溶液を放射線架橋することにより製造されたものである請求の範囲第 1 項に記載の化粧料。
4. 放射線が、 γ 線または電子線である請求の範囲第 3 項に記載の化粧料。
5. 化粧料が、毛髪用、皮膚用または爪用のものである請求の範囲第 1 項～第 4 項のいずれかに記載の化粧料。
6. 植物油、高級アルコールまたはそのエステル、高級脂肪酸エステルおよび流動パラフィンから選ばれる油性剤、ならびに油分散性向上剤としてポリ- γ -グルタミン酸架橋体および／またはポリ

－ γ －グルタミン酸塩類の架橋体を含有してなることを特徴とする化粧料。

7. ポリ－ γ －グルタミン酸架橋体またはポリ－ γ －グルタミン酸塩類の架橋体が、その粒径が0.1～100 μm の範囲にあり、平均粒径が1～50 μm のものである請求の範囲第6項に記載の化粧料。

8. 油性剤の含有量が0.01～80質量%、ポリ－ γ －グルタミン酸架橋体および／またはポリ－ γ －グルタミン酸塩類の架橋体の含有量が0.1～30質量%である請求の範囲第6項に記載の化粧料。

9. ポリ－ γ －グルタミン酸架橋体またはポリ－ γ －グルタミン酸塩類の架橋体が、ポリ－ γ －グルタミン酸含有量が1～30質量%の、ポリ－ γ －グルタミン酸またはポリ－ γ －グルタミン酸塩類の水溶液、メチルアルコール溶液およびエチルアルコール溶液から選ばれた少なくとも1種の溶液を放射線架橋することにより製造されたものである請求の範囲第6項に記載の化粧料。

10. 放射線が、 γ 線または電子線である請求の範囲第9項に記載の化粧料。

11. 化粧料が、毛髪用、皮膚用または爪用のものである請求の範囲第6項～第10項のいずれかに記載の化粧料。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/13938

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ A61K7/00, 7/02, 7/047, 7/06, 7/50

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ A61K7/00-7/50

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI/L

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2001-354542 A (Kabushiki Kaisha Yamada Yohojo), 25 December, 2001 (25.12.01), Claims; Par. Nos. [0004], [0016] (Family: none)	1-5 6-11
X, Y	JP 2001-72764 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 21 March, 2001 (21.03.01), Claims; Par. Nos. [0010], [0018], [0035], [0037], [0041], [0051], [0056] (Family: none)	1-11
P, X	JP 2003-146830 A (Kyoko SAKATA), 21 May, 2003 (21.05.03), Claims; example 7 (Family: none)	1-11

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* "A" Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
---	--

Date of the actual completion of the international search
16 January, 2004 (16.01.04)

Date of mailing of the international search report
10 February, 2004 (10.02.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/13938

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	JP 2003-12442 A (Idemitsu Fain Kabushiki Kaisha), 15 January, 2003 (15.01.03), Claims (Family: none)	1-5
A	JP 6-322358 A (Director General, Agency of Industrial Science and Technology), 22 November, 1994 (22.11.94), Claims (Family: none)	1-11
A	Masao KUNIOKA, "Biseibutsu ni yoru Tsukurareta Poly(γ -glutamine-san) Suiyoeki no γ Sen ni yoru Kakyo Hanno", Kobunshi Ronbunshu, 1993 October, Vol.30, No.10, pages 755 to 760	1-11

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl' A61K7/00, 7/02, 7/047, 7/06, 7/50

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl' A61K7/00-7/50

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)
WPI/L

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP 2001-354542 A (株式会社山田養蜂場) 2001.12.25 特許請求の範囲, [0004], [0016] (ファミリーなし)	1-5 6-11
X, Y	JP 2001-72764 A (三井化学株式会社) 2001.03.21 特許請求の範囲, [0010], [0018], [0035], [0037], [0041], [0051], [0056] (ファミリーなし)	1-11

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 16. 01. 2004	国際調査報告の発送日 10. 2. 2004
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 岡崎 美穂 印 電話番号 03-3581-1101 内線 3402 4C 9166

C (続き) 関連すると認められる文献		関連する 請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
PX	JP 2003-146830 A (坂田京子) 2003.05.21 特許請求の範囲、実施例7 (ファミリーなし)	1-11
PX	JP 2003-12442 A (出光ファイン株式会社) 2003.01.15 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 6-322358 A (工業技術院長) 1994.11.22 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-11
A	国岡正雄、微生物により作られたポリ(γ-グルタミン酸)水溶液 のγ線による架橋反応 高分子論文集、1993.10、Vol.30、No.10、p755-760	1-11